

**公開特許公報**

26(3)E/62.21

**BEST AVAILABLE COPY**



















得られたD-セルに10<sup>6</sup>の系を200倍に増やした。

得られたD-セルに10<sup>6</sup>の系を200倍に増やした。

得られたD-セルに10<sup>6</sup>の系を200倍に増やした。

得られたD-セルに10<sup>6</sup>の系を200倍に増やした。

得られたD-セルに10<sup>6</sup>の系を200倍に増やした。

得られたD-セルに10<sup>6</sup>の系を200倍に増やした。

得られたD-セルに10<sup>6</sup>の系を200倍に増やした。

得られたD-セルに10<sup>6</sup>の系を200倍に増やした。

得られたD-セルに10<sup>6</sup>の系を200倍に増やした。

得られたD-セルに10<sup>6</sup>の系を200倍に増やした。

得られたD-セルに10<sup>6</sup>の系を200倍に増やした。

得られたD-セルに10<sup>6</sup>の系を200倍に増やした。

得られたD-セルに10<sup>6</sup>の系を200倍に増やした。

得られたD-セルに10<sup>6</sup>の系を200倍に増やした。

得られたD-セルに10<sup>6</sup>の系を200倍に増やした。

(10)

上記(A)成分の系を70部と(B)成分の系を30

部とを混合して混合後、濃化アルミニウムを用いて吸

着し、試験料(d)を合成した。従って最終生成物に含有

するメチルメタクリレート68部とブチルメタクリレート12部と(A)成分と

10部と(B)成分との重合体混合物と15部。同様にして60部

のメチルメタクリレートと40部のn-ブチルメタクリレートとの重合体

70部と40部のメチルメタクリレートと7部のメタクリレートとを混合し

最終生成物としてメチルメタクリレート42部とn-ブチルメタクリレート

28部の(A)成分と40部の(B)成分との重合体混合物と15部

の試験料(e)を合成した。さらに90部に90部のメチル

メタクリレートと10部のn-ブチルメタクリレートとの重合体70部と

40部のメチルメタクリレートと7部のメタクリレートとを混合し最終

生成物がメチルメタクリレート68部とn-ブチルメタクリレート

12部の(A)成分と40部の(B)成分との重合体混合物

から得られた試験料(d)を合成した。

(10)















1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1.(1) ポリ塩化ビニルあるいは少くとも80% (重量%、以下同様) 以上の塩化ビニルおよびこれと共重合可能な単量体との共重合体、またはこれらの混合物0.9~70部(重量部、以下同様)、ならびに

(a) 90~55%のメチルメタクリレート(a)、10~45%のアクリル酸エステル(b)および0~20%の(c)、(d)と共重合可能な他の単量体(e)からなる共重合体成分(f)0.9~51%とメチルメタクリレートの重合体成分(g)1~49%とからなり、(e)の単量体成分を重合体その重合系に(h)の単量体成分を添加して重合するか、もしくは(h)の単量体成分を重合後その重合系に(i)の単量体成分を添加し重合して得られる二重重合物0.1~80部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

(1)

80%からなる共重合体成分(f)からなる重合体組成物を配合してなる加工特性の改良された塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

ポリ塩化ビニルは物理的性質、化学的性質に優れているために広く用いられているが、加工断面が熱分解露露に近く、成形加工機械が狭いばかりでなく、ゲル化速度が遅い等の種々の加工上の問題を有している。可塑剤の添加が、これらの欠点の一部を解決することはよく知られているが、可塑剤の揮発、遷移等の問題があるために、機械的性質が低下する。

一方、いわゆる加工特性の向上を目的として、すなわち、成形品の表面を平滑にし、長時間に亘る成形工程を経て変形変色を保持せしめたり、ゲル化速度を早めたり、深絞りをする目的を以つて、従来から塩化ビニル樹脂と相溶性を有する共重合体のいくつかが加工助剤として検討されてきた。

しかし、これらはいずれも重大な欠点を有している。即ち、メチルメタクリレートとステレンド

(2)

2.(1) ポリ塩化ビニルあるいは少くとも80%以上の塩化ビニルおよびこれと共重合可能な単量体との共重合体、または、これらの混合物0.9~70部、ならびに

(a) 90~55%のメチルメタクリレート(a)、10~45%のアクリル酸エステル(b)および0~20%の(c)、(d)と共重合可能な他の単量体(e)からなる共重合体成分(f)0.9~51%とメチルメタクリレートの重合体成分(g)1~49%とからなり、該(a)、(d)両者の単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後、両重合系をラテックス状でブレンドしたのち蒸留して得られる重合体混合物0.1~80部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は良好な加工特性を有する塩化ビニル系樹脂組成物に関し、詳しくはメチルメタクリレートの重合体成分(g)をらびにメチルメタクリレート(a)90~55%、アクリル酸エステル(b)10~45%および(c)、(d)と共重合可能な他の単量体(e)0~

(3)

の共重合体を用いる方法(特公昭38-4148)は、この共重合体添加による溶融粘度の低下は極く微少であり、成形品の表面を平滑にする効果が小さい。ステレンとアクリロニトリルとの共重合体を加える方法(特公昭29-5348)は、樹脂組成物の熱安定性を悪化するほ、ゲル化速度や深絞り等の加工特性を改善しない。

これらの従来技術に較べると、メチルメタクリレートを主成分とする共重合体を用いた場合は(特公昭40-6311、46-1885)、ゲル化速度の促進効果が大きく、また溶融での引張伸度が増大する結果、深絞りが可能となり真空成形、異形押出し等に優れた効果を示し、従つて、硬質分野での二次加工性が大巾に改良される。その反面、未ゲル化物(フイッシュ・アイと呼ばれる)が発生し易く、また特に押出しフィルムは光沢が欠如する等の欠点を有している。特にこれを軟質の塩化ビニル樹脂の配合した場合に相溶性を損うと示さないために、透明ポリマーは未ゲル化物となつて点状し、溶融粘度を著しく低減

(4)

する。この意味で軟質分野への適用は極めて困難である。

本発明者等は加工特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物を得るために、加工助剤の組成や構造に關し、広範囲な検討を行つた結果、メチルメタクリレート(Ⅳ)の重合体成分(Ⅳ)をらびに、メチルメタクリレート(Ⅳ)、アクリル酸エステル(Ⅴ)、および必要に応じてこれらと共重合可能な他の単量体(Ⅵ)からなる共重合体成分(Ⅳ)からなる二重重合物あるいは重合体混合物を用いることによつて、硬質のみならず軟質の塩化ビニル樹脂組成物においても優れた分散性を有しながら、かつゲル化速度が速く、高温での引張伸縮が大きいなどの優れた加工特性が得られることを見出した。

本発明に係る組成物は、

- (1) 軟質塩化ビニルあるいは少くとも80% (重量%)以下(同様)以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体との共重合体又はこれらの混合物99.9~70部(重量部、以下同様)と

(5)

る。

樹脂組成物中の構成成分(Ⅳ)は次のように調整することができる。

1. メチルメタクリレート(Ⅳ)とアクリル酸エステル(Ⅴ)とを主成分とする共重合体(Ⅳ)を乳化重合後、その重合系にメチルメタクリレート(Ⅵ成分)を添加して重合するか、もしくはメチルメタクリレート(Ⅵ成分)を乳化重合後、その重合系に上記(Ⅳ)の単量体成分を添加重合する。
2. メチルメタクリレート(Ⅳ)、アクリル酸エステル(Ⅴ)を主成分とする共重合体(Ⅳ)およびポリメチルメタクリレート(Ⅵ)両者の単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後ラテックス状でブレンドし、凝固する。

構成成分(Ⅳ)の共重合体(Ⅳ)成分中、メチルメタクリレート(Ⅳ)が00~55%でアクリル酸エステル(Ⅴ)が10~45%であることは、塩化ビニル系樹脂組成物に優れた透明性を与える為の大切な要因である。アクリル酸エステル(Ⅴ)が上記上限量を越

(7)

- (2) (Ⅳ)メチルメタクリレート(Ⅳ)00~55%、

以上のアクリル酸エステル(Ⅴ)10~45%および(Ⅳ)、(Ⅴ)と共重合可能な他の単量体(Ⅵ)0~20%とからなる共重合体成分(Ⅳ)99~51%と(Ⅵ)メチルメタクリレートの重合体成分1~49%とからなり、(Ⅳ)の単量体成分を重合後その重合系に(Ⅵ)の単量体成分を添加して重合するか、もしくは(Ⅵ)の単量体成分を重合後その重合系に(Ⅳ)の単量体成分を添加し重合して得られる二重重合物、または(Ⅳ)、(Ⅵ)両者の単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後ラテックス状で混合し凝固して得られる重合体混合物0.1~80%とからなることを特徴とする。

かかる樹脂組成物は塩化ビニル系樹脂本来の特

- 長を損うことなく、これに種々の加工特性を付与し、しかも、硬質塩化ビニルのみならず軟質塩化ビニルに対しても優れた分散性を示し、軟質分野への加工助剤の進出を可能ならしめた点にその意義がある。

- 以下、本発明に係る樹脂組成物の詳細を説明す

(8)

えると塩化ビニル樹脂との相溶性が低下する結果、塩化ビニル系樹脂との混合物の透明性は極端に悪くなる。しかも、耐熱着色性が悪くなるなどの加工上の問題をもちらす。

- 本発明によるメチルメタクリレート(Ⅳ)を90~55%とする思は上記からも明らかのように、優れた透明性、耐熱着色性をらびに分散性を得るための必須条件である。

以上の理由からアクリル酸エステル(Ⅴ)は45%

- 以下でなければならぬが、未ゲル化物の発生を完全に防ぐためには、少くとも共重合体(Ⅳ)成分中に10%以上存在しをなければならない。これらの事実は実施例中の表-1, 2, 3に示されている。

(Ⅳ)成分中のアクリル酸エステル(Ⅴ)としては、例

- えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、クロロエチルアクリレート等を挙げることが出来るが、特にエチルアクリレート、n-ブチルアクリレートが好ましい。これらは単独もしくは二種を組合せて

(8)

用いることができる。

(A)成分中にはメチルメタクリレート(B)およびアクリル酸エステル(C)の他に、本発明の特許を誤らない限度内、すなわち20部以下の他の共重合可能な単量体(D)が存在してもよく、単量体(D)としては、例えばステレン、不飽和ニトリル、ビニルエステルなどのモノオレフィンあるいはジビニルベンゼンエチレングリコールジメタクリレート等の多官能性単量体ならびにγ-ブチルメタクリレート、3-エチルヘキシルメタクリレート等の如きメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エステル等が挙げられる。

共重合体(A)成分とメチルメタクリレートの重合体(E)との割合は、(A)成分が0.1〜51部に対して、(E)成分が1〜49部である。(E)成分が49部以下であることが、未ゲル化物の発生を防ぐために必要である。49部を超えると、未ゲル化物が発生し特に軟質配合での分散性が著しく低下する。

ゲル化速度や高圧での押戻を大にする等のいわゆる二次加工性に優れた効果を得るために、(E)成

(9)

量体成分のいずれを先に重合してもよい。

重合体混合物を合成する場合は(A)、(E)両単量体成分とをそれぞれ別個に乳化重合後、両重合系をラテックス状で混合して、塩析し用いるのが好ましい。(A)成分の重合系と(E)成分の重合系をそれぞれ独立に塩析後、母体状で混合したものを用いたり、塩化ビニル系樹脂との混合時に両者を同時に加えたりしたものは優れた加工性を示さない。

塩化ビニル系樹脂(F)と(A)成分ならび(E)成分とからなる重合体組成物(G)との混合方法は一般に行われている方法に従って行いことができ、特に制限はない。得られた塩化ビニル系樹脂組成物は安定剤、滑剤耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤等を加え、もしくは加えずに成形に使用できる。

以下、実施例について、本発明を詳細に説明する。

#### 実施例1

攪拌機および冷却冷却器つき反応容器に蒸留水800部、ジアルキルスルホオキシ酸塩エステル-

(11)

1 分は少くとも1部以上を使用する。1部以下では分散性は良好でも二次加工性が劣る。かくして、(A)成分と(E)成分の相対効果によつて分散性、透明性あるいは二次加工性に優れた組成物が得られるのである。これらの事実を表-1, 4に示す。

上記二成分重合物あるいは重合体混合物は、これを塩化ビニル系樹脂に配合した場合には重合度のものであつても優れた分散性を示すのだが、ゲル化特性、真空成形性等の二次加工性の観点からは、ある程度以上の重合度をもつものが有利である。例えば0.1 g/100 ccクロロホルム溶液で85℃で測定した還元粘度が1.2以上あることが好ましい。二成分重合物ならび重合体混合物を合成する際の乳化重合に際して、乳化剤としては通常知られているものが使用でき、また重合開始剤としては水溶性、油溶性およびレドックス系いずれの重合開始剤を用いることもできる。重合度は連鎖移動剤、重合温度等常用の方法にて調節できる。

(A)成分と(E)成分からなる二成分重合物の合成法は通常のグラフト重合の方法がとられ、(A)、(E)両単

(10)

1 部塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.3部ならびメチルメタクリレート80部、エチルアクリレート80部、γ-オクテチルメルカプタン0.03部とを仕込み容器内を窒素にて置換したのち、攪拌下反応容器を85℃に昇温し、4時間加熱攪拌して反応を完結させた。(E)の構成要素の共重合体(A)成分の濃度)その後、メチルメタクリレート10部(10)の構成要素の(E)成分に相当)を80分間で連続添加し、添加後更に1時間80分連続攪拌した後、冷却し生成ラテックスを塩化アルミニウムを用いて塩析し、押濾、水洗、乾燥して、試料(a)を得た。同様な操作にて試料(b)、(c)を合成した。但し、試料(b)は50部のメチルメタクリレートと80部のエチルアクリレートとを乳化重合後、80部のメチルメタクリレートを後期混合したものであり、試料(c)は95部のメチルメタクリレ-

80部のエチルアクリレートとを乳化重合後、45部のメチルメタクリレートを添加混合させたものである。又比較例として同様な混合操作にて10部のメチルメタクリレートと30部のエチルアク

(12)

リレートとを重合後、80部のメチルメタクリレートを加重合させて比較例(1)を、10部のメチルメタクリレート、20部のエチルアクリレートを重合後70部のメチルメタクリレートを添加重合させて比較例(2)を合成し、更に、通常の乳化重合の方法にて80部のメチルメタクリレートと70部のエチルアクリレートとの共重合体(比較例(3))70部のメチルメタクリレートと30部のエチルアクリレートとの共重合体(比較例(4))ならびポリメチルメタクリレート(比較例(5))を合成した。

上記試料を0.1g/100ccクロロホルム溶液中で25℃にて測定した還元性度はいずれも3.0~4.0の間であつた。上記試料の各8部をポリ塩化ビニル(平均重合度716)100部、ジブチル錫マレート1.8部、ブチルステアレート1.0部その他溶剤0.7部と共にヘンシエルミキサーにて混合し内温120℃にてブレンダーを終了し、以下の試験に供した。

又、軟質配合としては、ポリ塩化ビニル(平均

重合度1200)100部、ジブチル錫マレート1.8部、ブチルステアレート1.0部、その他溶剤0.7部と共にヘンシエルミキサーにて105~110℃で攪拌しブレンダーを終了した。

以上の塩化ビニル樹脂組成物を用いて加工性を検討した結果を表-1に示した。

以下余白

(18)

(19)

表-1 (A)成分の重合後(B)成分を添加重合した例

	二成分重合物の組成				加工特性				
	(A)成分 ←		(B)成分	*3 Rph/%	*4	*5	*6	*7	*8
材料番号	*1 MCA	*2 EA-MCA				未ゲル 化率	熱 着色 性	(D) 曲率	(E) ゲル化 時間
本発明例									
(a)	70	80	10	8.5	A	>60	80	0.2	A
(b)	50	80	80	8.6	A	>60	89	0.2	A
(c)	85	20	45	8.4	AB	90	92	0.2	AB
比較例									
(1)	10	80	60	3.8	B	25	86.2	0.4	BC
(2)	10	20	70	3.8	C	80	24.9	0.3	D
(3)	90	70	0	3.2	A	20	40.1	2.5	A
(4)	70	80	0	3.8	A	55	14.9	3.0	A
(5)	0	0	100	3.5	D	>60	8.0	0.15	D

\*1) メチルメタクリレート

\*2) エチルアクリレート

\*3)  $\eta = 0.1$  の  $0.1/100$  cc クロロホルム中の粘度(25℃)

(15)

\*4) 35mm 押出機を用いて厚み0.5mmのT-ダイシートを作成( $C_1=130$ ,  $C_2=160$ ,  $C_3=130$ ,  $C_4=140$ ,  $C_5=130$ ℃)し、未ゲル化物の数を肉眼判定した。Aがよし、Dが無駄にある場合、B,Cはその中間点とする。

\*5) 上記T-ダイシートを6×8mmに切りアルミ製のわくで両面を125℃に調湿したダマ-オーブン中に入れ熱着色の開始時間を測定した。>60は60分経過後に熱着色が開始しないことを意味する。

\*6) 上記T-ダイシートを125℃にて加圧プレスして厚さ3mmのプレス板を作成しJIS K-6714に準じて曲率を測定した。曲率の小さい値透明性に優れている。

\*7) プラメンダープラスターコーダーを用いて、加熱温度120℃、回転数80rpm、充填量60g、予熱5分の条件下で測定したときの加熱抵抗が最大値を示す迄の時間分を要する。数値が小である程ゲル化が早く

(16)

加工が容易であることを示す。

※8) もインテロールを用い、140×155℃の条件にて10分間加熱後、得られたロールシートを145℃×10分の条件で加圧成形し得られたプレス板中の未ゲル化物を肉眼判定した。Aが分散性の良いもの、Dは未ゲル化物が多数認められるもので、B、Cはその中間点である。

この結果より、本発明例は、(A)成分中のエチルアクリレートが優位量の比較例あるいは一般重合物に比べて分散性、透明性、熱着色性ならびゲル化特性のいずれにおいても優ることが明らかである。

#### 実施例2

実施例1と同様を反応容器を用い、蒸留水200部、ジアルキルスルホオキシ酸エステルソーダ塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部ならびメチルメタクリレート80部、n-ブチルアクリレート20部、n-オクタメルカプタン0.01部とを仕込み空室下65℃にて4時間連続撹拌し、重合を

(17)

なる試料(※)を合成した。

また同様な操作にて40部のメチルメタクリレートと80部のn-ブチルアクリレートとの共重合体70部とポリメチルメタクリレートの80部とから最終生成物がメチルメタクリレート28部とn-ブチルアクリレート42部とからなる(A)成分と80部のポリメチルメタクリレート(同成分)とからなる比較例(6)を更に80部のメチルメタクリレートと80部のn-ブチルアクリレートとの共重合体70部とポリメチルメタクリレート80部とからメチルメタクリレート14部、n-ブチルアクリレート56部、ポリメチルメタクリレート80部とからなる比較例(7)を調製した。この場合、ラテックス混合物を塩化アルミニウムを用いて塩析する際、試料(4)、(6)は極めて容易に塩析し乾燥後の収率も良好であったが、比較例(6)、(7)では、混合物の見掛けのガラス転移温度が常温以下になる為に常温で塩析しても凝集物は凝結し易くフレーク状を呈する為に乾燥後はフラッシュャーにして粉砕してその特性を調べた。

(18)

特開 昭49-90338 (21)

完結させた(同成分)。同様な条件下でメチルメタクリレート100部のみを重合させる(同成分)。

上記(A)成分のラテックス70部と(同成分)のラテックス80部とをラテックス状で混合後、塩化アルミニウムを用いて塩析し試料(4)を合成した。従つて最終生成物においてはメチルメタクリレート40部とn-ブチルアクリレート14部の(A)成分と80部の(同成分)との重合体混合物となる。同様にして40部のメチルメタクリレートと40部のn-ブチルアクリレートとの共重合体70部と80部のポリメチルメタクリレートとラテックス状で混合し最終生成物がメチルメタクリレート42部とn-ブチルアクリレート28部の(A)成分と80部の(同成分)との重合体混合物からなる試料(6)を合成した。さらに80部のメチルメタクリレートと10部のn-ブチルアクリレートからなる共重合体70部と80部のポリメチルメタクリレートをラテックス状で混合し最終生成物が、メチルメタクリレート80部とn-ブチルアクリレート70部の(A)成分と80部の(同成分)との重合体混合物から

(18)

表-2 (A)成分と(同成分)との重合体混合物の例

試料番号	重合体混合物の組成			加工特性				
	(A)成分 十(同成分)			未ゲル化物	(%) 懸濁液	(%) 濃度	(%) ゲル化時間	収率 分散性
	MMA	※9 BVA + MMA						
本発明例								
(4)	58	14	80	A	>60	88	0.2	A
(6)	48	28	80	A	80	88	0.2	A
(※)	68	7	80	A	>60	82	0.2	AB
比較例								
(6)	28	42	80	A	40	28.3	0.4	A
(7)	14	56	80	A	25	36.3	0.6	A

※9) n-ブチルアクリレート

(A)成分中のn-ブチルアクリレートの量の多い比較例(6)、(7)に比べて、メチルメタクリレートの量が多い本発明例(4)、(※)は濃度が少なく透明性に優れており、熱着色性も優れる他ゲル化時間も早く加工性に優る。

(20)

## 実施例 3

実施例 1 と同様を乳化剤、触媒、反応容器等を用いて、80部のメチルメタクリレートと20部の $\alpha$ -ブチルアクリレートとの共重合体(A成分)ならびにポリメチルメタクリレート(B成分)とを乳化重合法によつて合成した。この共重合体(A成分)90部と、ポリメチルメタクリレート10部とをラテックス状で重合後塩析して最終生成物がメチルメタクリレート75部 $\alpha$ -ブチルアクリレート15部の(A成分)と10部のポリメチルメタクリレート(B成分)からなる試料(4)を調製した。同様にして上記共重合体の55部を45部のポリメチルメタクリレートと混合して、最終生成物が、メチルメタクリレート45部、 $\alpha$ -ブチルアクリレート11部の(A成分)と45部の(B成分)とからなる試料(5)を調製した。試料(4)は実施例 3 に用いたものと同一である。又、上記共重合体の80部を70部のポリメチルメタクリレートとラテックス状で混合し最終生成物がメチルメタクリレート24部、 $\alpha$ -ブチルアクリレート6部の(A

(21)

成分と、70部の(B成分)とからなる比較例(8)を、更に80部のメチルメタクリレートと20部の $\alpha$ -ブチルアクリレートとの共重合体80部をポリメチルメタクリレート70部と混合し、最終生成物がメチルメタクリレート6部、 $\alpha$ -ブチルアクリレート24部の(A成分)と、70部の(B成分)とからなる比較例(9)を調製した。

又、80部のメチルメタクリレートと20部の $\alpha$ -ブチルアクリレートとの共重合体を塩化アルミニウムを用いて塩析しその70部とポリメチルメタクリレートの塩析物30部とをヘンシェルマイサーを用いて粉末状で混合し、最終生成物が、メチルメタクリレート50部、 $\alpha$ -ブチルアクリレート14部の(A成分)と80部のポリメチルメタクリレートとの粉体混合物からなる比較例(10)を調製した。以上の試料について、実施例 1 と同様を操作で塩化ビニル樹脂との混合物の加工性を検討した。結果を表-8に示す。

(22)

表-8

試料番号	最終重合体混合物の組成			加工特性				
	(A)成分	+ (B)成分		未ゲル化物	粉砕性	粉砕量	粉砕時間	分散性
本発明例	MDA	BMA + MDA		ゲル化	色性	量	分	散
(F)	72	18	10	A	>60	9.0	0.2	A
(4)	55	14	80	A	>60	8.3	0.2	A
(5)	44	11	45	AB	>60	8.3	0.2	AB
比較例								
(8)	84	6	70	C	>60	8.3	0.2	D
(9)	6	24	70	AB	50	29.5	0.4	AB
(10)	50	14	80	B	60	12.1	0.6	C

(B成分)が(A成分)より多くなると未ゲル化物が多くなる(比較例(8))、又、(A)成分中、 $\alpha$ -ブチルアクリレートが割合量になると特に量が多くなり、透明性が損われる(比較例(9))。

粉体状で混合した場合特に未ゲル化物が発生し易くなり透明性、熱着色性もラテックス状での

(23)

混合物に較べて劣る。これらに対し本発明例はすべての加工特性を満足している。

## 実施例 4

実施例 1 と同じ反応条件下にて、メチルメタクリレートを重合させた(B成分)。次に70部のメチルメタクリレートと20部の $\alpha$ -ブチルアクリレートとの混合物を1時間攪拌し、二重重合体(A)を得た。同様を操作にて80部のメチルメタクリレートを重合後、メチルメタクリレート50部、 $\alpha$ -ブチルアクリレート24部との混合物を添加重合させて試料(4)を、又、45部のメチルメタクリレートを重合後、メチルメタクリレート45部と $\alpha$ -ブチルアクリレート11部との混合物を添加重合させて、試料(5)を調製した。

同様の操作にて70部のメチルメタクリレートを重合後、メチルメタクリレート10部と $\alpha$ -ブチルアクリレート20部との混合物を添加重合して比較例(8)を、又、80部のメチルメタクリレートを重合後20部の $\alpha$ -ブチルアクリレートを添

(24)

加混合させて比較例(12)を調製した。実例1と同様の操作にて加工性を検討した。結果を表-4に示す。

表-4 (A)成分の混合例(A)成分の添加割合の例

試料番号	二段重合物の組成 (A)成分 ← (A)成分			加工特性				
	MMA ←	MMA	*10 +2EHA	未 ゲル 化時	ゲル 化時	ゲル 化時	ゲル 化時	ゲル 化時
本例例								
(a)	10	70	20	A	>40	85	0.2	A
(b)	80	50	20	A	>60	84	0.2	A
(c)	45	35	20	A	60	84	0.2	A
比較例								
(d)	70	10	20	AB	45	33.8	0.4	B
(e)	40	0	20	AB	80	84.4	0.1	B

\*10 2-エチルヘキシルアクリレート

(A)成分中、2-エチルヘキシルアクリレートが微量量の割合、すなわち、比較例(11)に於て(25)

(25)

表-5 (A)成分のモノマー組成の例

試料 番号	重合体混合物の組成 (A)成分 *11 *12 *13 *14 *15 *16 MMA, MA, AN, St, BMA, DVB, EDMA							加工特性		
	+ (B)成分 MMA							未 ゲル 化時	ゲル 化時	ゲル 化時
(a)	50	20	-	-	-	-	30	A	83	0.2
(b)	50	15	5	-	-	-	30	A	84	0.2
(c)	50	15	-	5	-	-	30	A	10.5	0.3
(d)	50	5	-	-	15	-	30	A	81	0.2
(e)	49.9	20	-	-	-	0.1	30	A	82	0.2
(f)	49.9	0.9	-	-	-	0.1	30	A	3.3	0.2

\*11 メチルアクリレート

\*12 アクリロニトリル

\*13 スチレン

\*14 n-ブチルメタクリレート

\*15 ヴィニルベンゼン

\*16 エチレンジクロールジメタクリレート

実例例

本発明によつて知られる組成の加工特性について

(27)

1149-90338 (28)

発明が大で説明性が劣るほか、無効理由に於けることが大なる欠点である。比較例(12)についても同様なることが示える。2-エチルヘキシルアクリレートが微量に於けるような成分を含まない本発明を従来すべての加工特性について比較例に於ける。比較例5

本例例2と類似な成分で表-5に於けるような重合体混合物(1), (2), (3), (4), (5), (6)を調製し、加工特性を測定した。比較例5に示す。いずれも加工特性良好であつた。

以下余白

て、一がとて実例例2で合成した試料(4)を用いた場合の検討結果を以下に示す。試料(4)を含まぬ場合を比較例としてある

1) 実例例1に示した条件にて2.5mm押出機にて成形したT-ダイノットを1mm厚に加圧プレスしてタシセル試片を成形して12.5mmにて引張試験(引張速度50mm/分、試片20mm)を行つたところ、試料(4)を含まない場合の伸率が200%であるのに対して試料(4)を含む試料は400%の伸率を示した。

2) 更に加圧プレス機を用いて1.6mmに加圧後、真空中成形をおこなつたところ試料(4)を含むものは適度に伸びたが試料(4)を含まない試料は伸び率が10%であつた

3) ポリ塩化ビニル(平均重合度715)90部、MBS樹脂(メチルメタクリレート:ブタジエン:スチレン共重合樹脂:「メタゲルンC-200」、三菱レイヨンK.K.製)10部およびオクテノールメタカプラチネ安定剤1.5部、エポキシ樹脂安定剤1.5部、メチルメタクリレート1.0部、脂肪族

(28)

のポリグリコールエステル0.5部に試料(d)を1部混合し、40mmのブロー成形機を用いてブロー成形性のテストを行つたところ、試料(d)を含む場合は8時間運転してもブローボットの表面は劣事を光沢があり成形性も良好であつたが、試料(d)を含まぬものは運転開始後、約1時間でボットの表面が肌荒れし、ブローマークが顕著になつた。即ち、試料(d)を混合することにより長時間、安定な運転が可能である。

4) 塩化ビニル樹脂(平均重合度1200)100部、銅系安定剤2.2部、ブチルメタアレート0.7部、ステアリン酸0.8部および市販の耐熱性耐衝撃性改質材10部と共に試料(d)を1部混合し、40mm押出機にて中圧パイプを成形したところ、表面つやの良くゲル化の進んだパイプが長時間に亘つて成形できた。試料(d)を含まぬものはブローマークの多い光沢のないパイプを与えた。

5) 実施例1で示した軟質配合にて試料(d)を8部含むロールシートを同様な条件で作成後2mm

(29)

厚に加圧プレスし、セル試片となして80℃にて引張り試験を行つたところ強度、伸度共に試料(d)を含むものが大であつた。

6) 酢酸ビニル含量10%の塩化ビニル系共重合体(平均重合度800)100部、ジブチル錫マレート2.2部、ブチルメタアレート1.0部、ステアリン酸0.5部と共に試料(d)8部を混合し、得られた塩化ビニル系樹脂組成物のゲル化速度をプラスチコーダーを用いて測定したところ0.5分で凝縮抵抗が最大値を示しゲル化は良好であつた。試料(d)を含まぬものは、ゲル化が遅く、凝縮抵抗が最大値を示す迄に35分要した。

特許出願人

三菱レイヨン株式会社

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗

弁理士 西 郷 和 之

弁理士 内 田 幸 男

弁理士 山 口 昭 之

(30)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**